

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/080575 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 213/48, 333/16 // 213/30 予 104-0031 東京都 中央区 京橋一丁目 1 2 番 2 号 広栄化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03568
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 25 日 (25.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-86974 2002 年 3 月 26 日 (26.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 広栄化学工業株式会社 (KOEI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒536-0011 大阪府 大阪市城東区 放出西二丁目 1 2 番 1 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 塩見 康博 (SH-IOMI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒536-0011 大阪府 大阪市城東区 放出西二丁目 1 2 番 1 3 号 広栄化学工業株式会社内 Osaka (JP). 宇野 修 (UNO, Osamu) [JP/JP]; 〒536-0011 大阪府 大阪市城東区 放出西二丁目 1 2 番 1 3 号 広栄化学工業株式会社内 Osaka (JP). 太田 明生 (OHTA, Akio) [JP/JP]; 〒536-0011 大阪府 大阪市城東区 放出西二丁目 1 2 番 1 3 号 広栄化学工業株式会社内 Osaka (JP). 砂上 猛 (SUNAKAMI, Takeshi) [JP/JP];
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HETEROCYCLIC ALDEHYDE

(54) 発明の名称: 複素環式アルデヒドの製造方法

(57) Abstract: A process in which a heterocyclic alcohol is oxidized to produce a heterocyclic aldehyde with high selectivity in high yield. The process comprises reacting a heterocyclic compound having per molecule at least one hydroxymethyl group bonded to a carbon atom of the heterocycle with a hypohalogenous acid salt in the presence of a base to oxidize the hydroxymethyl group to thereby produce the corresponding heterocyclic aldehyde, wherein the reaction is conducted in the presence of a 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl derivative having per molecule two or more 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl-4-yl groups.

(57) 要約: 複素環式アルコールを酸化して複素環式アルデヒドを製造する方法において、高選択率および高収率で複素環式アルデヒドを製造する。複素環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも 1 個分子中に有する複素環化合物を塩基の存在下に次亜ハロゲン酸塩と反応させて当該ヒドロキシメチル基を酸化して相当する複素環式アルデヒドを製造するに当たり、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基を分子中に 2 個以上有する 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体の共存下に反応を行い、複素環式アルデヒドを製造する。

WO 03/080575 A1

明 細 書

複素環式アルデヒドの製造方法

技術分野

本発明は、複素環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも 1 個分子中に有する複素環化合物（以下、複素環式アルコールという）を酸化して複素環式アルデヒドを製造する方法に関する。

背景技術

複素環式アルコールを酸化して複素環式アルデヒドを製造する方法として、例えば、3-ピリジンメタノールまたは4-ピリジンメタノールを、塩基および2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの存在下に次亜塩素酸ナトリウムで酸化して3-ピリジンカルバルデヒドまたは4-ピリジンカルバルデヒドを製造する方法〔ヨーロッパ特許公開第3 1 6 7 8 3号公報、Org. Synth., 69, 212 (1990) 等〕等が知られている。

本発明者らは、上記従来法に基づき複素環式アルコールを、塩基および2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの存在下に次亜ハロゲン酸塩で酸化して複素環式アルデヒドを製造する方法について検討を行った。その結果、後述の比較例に示すように目的とする複素環式アルデヒドがさらに酸化され、複素環式カルボン酸が副生して目的とする複素環式アルデヒドの選択率および収率が満足できるものではなかった。

本発明は、複素環式アルコールを酸化して複素環式アルデヒドを製造する方法において、高選択率および高収率で複素環式アルデヒドを製造できる方法を提供することを課題とする。

発明の開示

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、複素環式アルコールを、塩基の存在下、次亜ハロゲン酸塩で酸化して複素環式アルデヒドを製造する際に、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルに代えて2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基を分子中に2個以上有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体を使用すると、副反応を抑制して目的の複素環式アルデヒドを高選択率および高収率で製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、複素環式アルコールを、塩基の存在下に次亜ハロゲン酸塩と反応させて当該ヒドロキシメチル基を酸化して相当する複素環式アルデヒドを製造するに当たり、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基を分子中に2個以上有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体の共存在下に反応を行うことを特徴とする複素環式アルデヒドの製造方法に関する。

図面の簡単な説明

図1は、参考例3で得られた化合物(14)のESRチャートである。
図2は、参考例5で得られた化合物(15)のESRチャートである。
図3は、参考例7で得られた化合物(12)のESRチャートである。
図4は、参考例8で得られた化合物(10)のESRチャートである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用する複素環式アルコールにおける複素環としては、環の構成原子として窒素原子、硫黄原子、酸素原子からなる群より選ばれるヘテ

酸素原子を1～3個有する5～6員の複素芳香環を挙げることができる。好ましくは環の構成原子として窒素原子を1～3個有する複素芳香環、又はチオフェン環であり、より好ましくはピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、及びチオフェン環である。また本発明の複素環式アルコールは、環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも1個分子中に有するほか、本発明の酸化反応に不活性な置換基を1個以上有していてもよい。本発明の酸化反応に不活性な置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子等を挙げることができる。

好ましい複素環式アルコールは、一般式(1)：

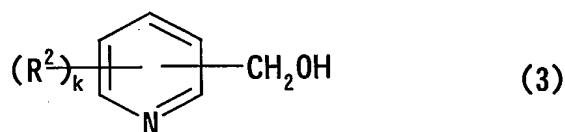


(式中、Qはピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環又はチオフェン環を表す。CH₂OH及びR¹はピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環又はチオフェン環の炭素原子に結合する置換基であり、R¹はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を表す。jはQがピリジン環であるとき0～4の整数であり、又はQがピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環もしくはチオフェン環であるとき0～3の整数である。)で示される複素環化合物である。

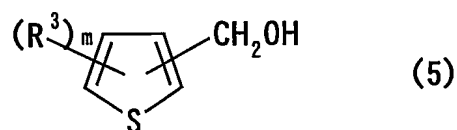
上記一般式(1)中、R¹で表されるアルキル基としては、炭素数1～6の直鎖または分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基である。シクロアルキル基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が挙げられ、好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基である。アラルキル基としては、ベンゼン環にメチル基およびエチル基等のアルキル基等という本発明の反応に不活性な置換基を1個以上有していてもよいベンジル基およびフェネチル基等が挙げられ、好

ましくはベンジル基である。アリール基としては、芳香環にメチル基およびエチル基等のアルキル基等といった本発明の反応に不活性な置換基を1個以上有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ピリジル基等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。アルコキシ基としては、炭素数1～6の直鎖または分岐鎖状のアルコキシ基が挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、式中のjが2以上の整数のとき、複数の R^1 はそれぞれ互いに同じかまたは異なる置換基であってよい。

さらに好ましい複素環式アルコールは、一般式(3)：



(式中、 CH_2OH および R^2 はピリジン環の炭素原子に結合する置換基であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子を表し、kは0～4の整数である。)で示されるピリジンメタノール類、および、一般式(5)：



(式中、 CH_2OH 及び R^3 はチオフェン環の炭素原子に結合する置換基であり、 R^3 はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を表し、mは0～3の整数である。)で示されるチオフェンメタノール類である。特に好ましい複素環式アルコールは、一般式(3)において R^2 がアルキル基であってkが0～4の整数であるピリジンメタノール類および一般式(5)において R^3 がアルキル基であってmが0～3の整数であるチオフェンメタノール類である。

一般式(3)中、 R^2 で表されるアルキル基、アラルキル基、アリール

基、アルコキシ基およびハロゲン原子は、上記一般式(1)中の R^1 で表されるそれらと同様である。式中の k が2以上の整数のとき、複数の R^2 はそれぞれ互いに同じかまたは異なる置換基であってよい。

上記一般式(3)で示される複素環式アルコールとして、本発明において好適に使用される化合物を具体的に例示すると、2-ピリジンメタノール、3-メチル-2-ピリジンメタノール、4-メチル-2-ピリジンメタノール、5-メチル-2-ピリジンメタノール、6-メチル-2-ピリジンメタノール、3-エチル-2-ピリジンメタノール、4-エチル-2-ピリジンメタノール、5-エチル-2-ピリジンメタノール、6-エチル-2-ピリジンメタノール、3-n-プロピル-2-ピリジンメタノール、4-n-プロピル-2-ピリジンメタノール、5-n-プロピル-2-ピリジンメタノール、6-n-プロピル-2-ピリジンメタノール、3-イソプロピル-2-ピリジンメタノール、4-イソプロピル-2-ピリジンメタノール、5-イソプロピル-2-ピリジンメタノール、6-イソプロピル-2-ピリジンメタノール、3-ベンジル-2-ピリジンメタノール、4-ベンジル-2-ピリジンメタノール、5-ベンジル-2-ピリジンメタノール、6-ベンジル-2-ピリジンメタノール、3-フェニル-2-ピリジンメタノール、4-フェニル-2-ピリジンメタノール、5-フェニル-2-ピリジンメタノール、6-フェニル-2-ピリジンメタノール、3-メトキシ-2-ピリジンメタノール、4-メトキシ-2-ピリジンメタノール、5-メトキシ-2-ピリジンメタノール、6-メトキシ-2-ピリジンメタノール、3-ニトロ-2-ピリジンメタノール、4-ニトロ-2-ピリジンメタノール、5-ニトロ-2-ピリジンメタノール、6-ニトロ-2-ピリジンメタノール、3-ヒドロキシ-2-ピリジンメタノール、4-ヒドロキシ-2-ピリジンメタノール、5-ヒドロキシ-2-ピリジンメタノール、6-ヒドロキシ-2-ピリジンメタノール、

3-クロロ-2-ピリジンメタノール、4-クロロ-2-ピリジンメタノール、5-クロロ-2-ピリジンメタノール、6-クロロ-2-ピリジンメタノール、3-ピリジンメタノール、2-メチル-3-ピリジンメタノール、4-メチル-3-ピリジンメタノール、5-メチル-3-ピリジンメタノール、6-メチル-3-ピリジンメタノール、2-エチル-3-ピリジンメタノール、4-エチル-3-ピリジンメタノール、5-エチル-3-ピリジンメタノール、6-エチル-3-ピリジンメタノール、2-n-プロピル-3-ピリジンメタノール、4-n-プロピル-3-ピリジンメタノール、5-n-プロピル-3-ピリジンメタノール、6-n-プロピル-3-ピリジンメタノール、2-イソプロピル-3-ピリジンメタノール、4-イソプロピル-3-ピリジンメタノール、5-イソプロピル-3-ピリジンメタノール、6-イソプロピル-3-ピリジンメタノール、2-ベンジル-3-ピリジンメタノール、4-ベンジル-3-ピリジンメタノール、5-ベンジル-3-ピリジンメタノール、6-ベンジル-3-ピリジンメタノール、2-フェニル-3-ピリジンメタノール、4-フェニル-3-ピリジンメタノール、5-フェニル-3-ピリジンメタノール、6-フェニル-3-ピリジンメタノール、2-メトキシ-3-ピリジンメタノール、4-メトキシ-3-ピリジンメタノール、5-メトキシ-3-ピリジンメタノール、6-メトキシ-3-ピリジンメタノール、2-ニトロ-3-ピリジンメタノール、4-ニトロ-3-ピリジンメタノール、5-ニトロ-3-ピリジンメタノール、6-ニトロ-3-ピリジンメタノール、2-ヒドロキシ-3-ピリジンメタノール、4-ヒドロキシ-3-ピリジンメタノール、5-ヒドロキシ-3-ピリジンメタノール、6-ヒドロキシ-3-ピリジンメタノール、2-クロロ-3-ピリジンメタノール、4-クロロ-3-ピリジンメタノール、5-クロロ-3-ピリジンメタノール、6-クロロ-3-ピリジンメタノール、4-ピリジンメタノール、

2-メチル-4-ピリジンメタノール、3-メチル-4-ピリジンメタノール、2-エチル-4-ピリジンメタノール、3-エチル-4-ピリジンメタノール、2-n-プロピル-4-ピリジンメタノール、3-n-プロピル-4-ピリジンメタノール、2-イソプロピル-4-ピリジンメタノール、3-イソプロピル-4-ピリジンメタノール、2-ベンジル-4-ピリジンメタノール、3-ベンジル-4-ピリジンメタノール、2-フェニル-4-ピリジンメタノール、3-フェニル-4-ピリジンメタノール、2-メトキシ-4-ピリジンメタノール、3-メトキシ-4-ピリジンメタノール、2-ニトロ-4-ピリジンメタノール、3-ニトロ-4-ピリジンメタノール、2-ヒドロキシ-4-ピリジンメタノール、3-ヒドロキシ-4-ピリジンメタノール、2-クロロ-4-ピリジンメタノール、3-クロロ-4-ピリジンメタノール等が、本発明において有効である。

一般式(5)中、 R^3 で表されるアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基およびハロゲン原子は、上記一般式(1)中の R^1 で表されるそれらと同様である。式中のmが2以上の整数のとき、複数の R^3 はそれぞれ互いに同じかまたは異なる置換基であってよい。

上記一般式(5)で示される複素環式アルコールとして、本発明において好適に使用される化合物を具体的に例示すると、2-チオフェンメタノール、3-メチル-2-チオフェンメタノール、4-メチル-2-チオフェンメタノール、5-メチル-2-チオフェンメタノール、3-エチル-2-チオフェンメタノール、4-エチル-2-チオフェンメタノール、5-エチル-2-チオフェンメタノール、3-n-プロピル-2-チオフェンメタノール、4-n-プロピル-2-チオフェンメタノール、5-n-プロピル-2-チオフェンメタノール、3-イソプロピル-2-チオフェンメタノール、4-イソプロピル-2-チオフェンメタノール、5-イソプロピル-2-チオフェンメタノール、3-ベンジル-2-チオフェンメ

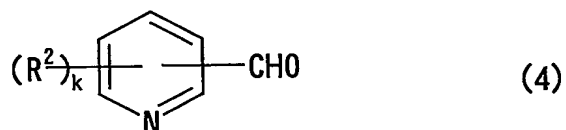
タノール、4-ベンジル-2-チオフエンメタノール、5-ベンジル-2-チオフエンメタノール、3-フェニル-2-チオフエンメタノール、4-フェニル-2-チオフエンメタノール、5-フェニル-2-チオフエンメタノール、3-メトキシ-2-チオフエンメタノール、4-メトキシ-2-チオフエンメタノール、5-メトキシ-2-チオフエンメタノール、3-ニトロ-2-チオフエンメタノール、4-ニトロ-2-チオフエンメタノール、5-ニトロ-2-チオフエンメタノール、3-ヒドロキシ-2-チオフエンメタノール、4-ヒドロキシ-2-チオフエンメタノール、5-ヒドロキシ-2-チオフエンメタノール、3-クロロ-2-チオフエンメタノール、4-クロロ-2-チオフエンメタノール、5-クロロ-2-チオフエンメタノール、3-チオフエンメタノール、2-メチル-3-チオフエンメタノール、4-メチル-3-チオフエンメタノール、5-メチル-3-チオフエンメタノール、2-エチル-3-チオフエンメタノール、4-エチル-3-チオフエンメタノール、5-エチル-3-チオフエンメタノール、2-n-プロピル-3-チオフエンメタノール、4-n-プロピル-3-チオフエンメタノール、5-n-プロピル-3-チオフエンメタノール、2-イソプロピル-3-チオフエンメタノール、4-イソプロピル-3-チオフエンメタノール、5-イソプロピル-3-チオフエンメタノール、2-ベンジル-3-チオフエンメタノール、4-ベンジル-3-チオフエンメタノール、5-ベンジル-3-チオフエンメタノール、2-フェニル-3-チオフエンメタノール、4-フェニル-3-チオフエンメタノール、5-フェニル-3-チオフエンメタノール、2-メトキシ-3-チオフエンメタノール、4-メトキシ-3-チオフエンメタノール、5-メトキシ-3-チオフエンメタノール、2-ニトロ-3-チオフエンメタノール、4-ニトロ-3-チオフエンメタノール、5-ニトロ-3-チオフエンメタノール、2-ヒドロキシ-3-チオフエンメタノール、4-

ーヒドロキシー3-チオフェンメタノール、5-ヒドロキシー3-チオフェンメタノール、2-クロロ-3-チオフェンメタノール、4-クロロ-3-チオフェンメタノール、5-クロロ-3-チオフェンメタノール等が、本発明において有効である。

そして本発明の酸化反応によって、反応に用いた複素環式アルコールに応じ、そのヒドロキシメチル基がホルミル基に転化した複素環式アルデヒドが製造できる。例えば、上記一般式(1)で示される複素環化合物からは、分子中に有するヒドロキシメチル基がホルミル基に転化した一般式(2)：

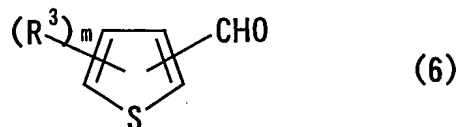


(式中、Q、 R^1 および j は上記と同じ。)で示される複素環式アルデヒドを製造でき、また上記一般式(3)で示されるピリジンメタノール類からは、該ピリジンメタノール類の分子中に有するヒドロキシメチル基がホルミル基に転化した一般式(4)：



(式中、 R^2 および k は上記と同じ。)で示されるピリジンカルバルデヒド類が製造できる。

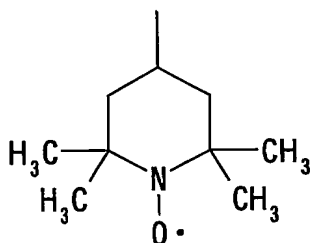
また上記一般式(5)で示されるチオフェンメタノール類からは、該チオフェンメタノール類の分子中に有するヒドロキシメチル基がホルミル基に転化した一般式(6)：



(式中、 R^3 および m は上記と同じ。)で示されるチオフェンカルバルデヒド類が製造できる。

本発明では、複素環式アルコールの酸化反応において、2, 2, 6, 6

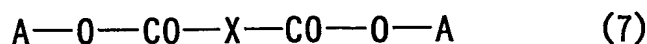
ーテトラメチルピペリジンー1-オキシルー4-イル基、すなわち、次の式：



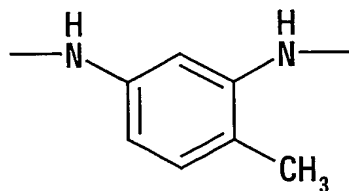
で示される基を分子中に2個以上好ましくは4個以上有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体を用いることが重要である。これら2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体を用いて酸化反応を行うことによって副反応を抑制し、複素環式アルデヒドを選択的にかつ高収率で製造することができる。

分子中に2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルー4-イル基を2個以上有する有機化合物としては、例えば、プラスチック添加剤として知られているヒンダードアミン系光安定剤(HALS)のうち2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル基を分子中に2個以上有する化合物を、イミンからイミン-N-オキシルを製造するための公知の方法によって酸化して、2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル基を2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルー4-イル基に転化せしめた化合物等を挙げることができる。

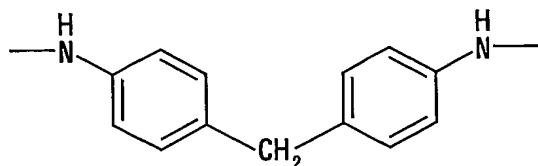
具体的には、例えば、一般式(7)：



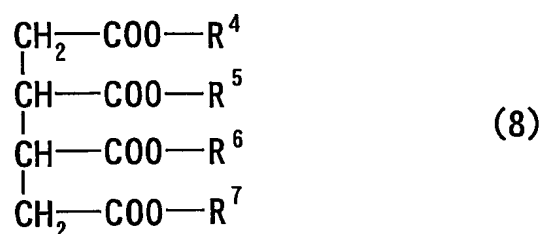
(式中、Aは2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルー4-イル基を表し、Xは単結合、炭素数1~12のアルキレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基、式：



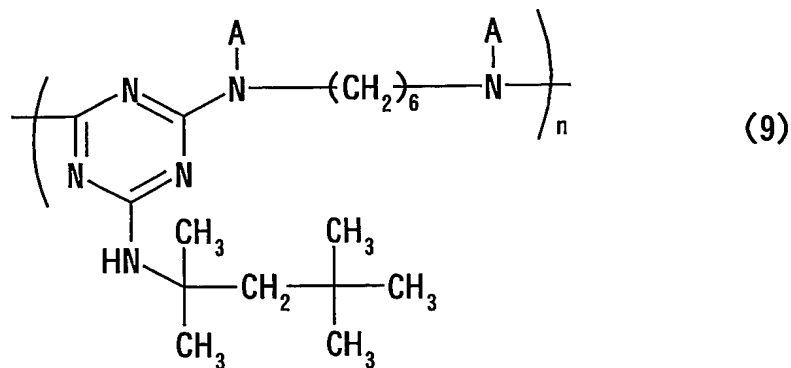
で表される 2 価の基または式：



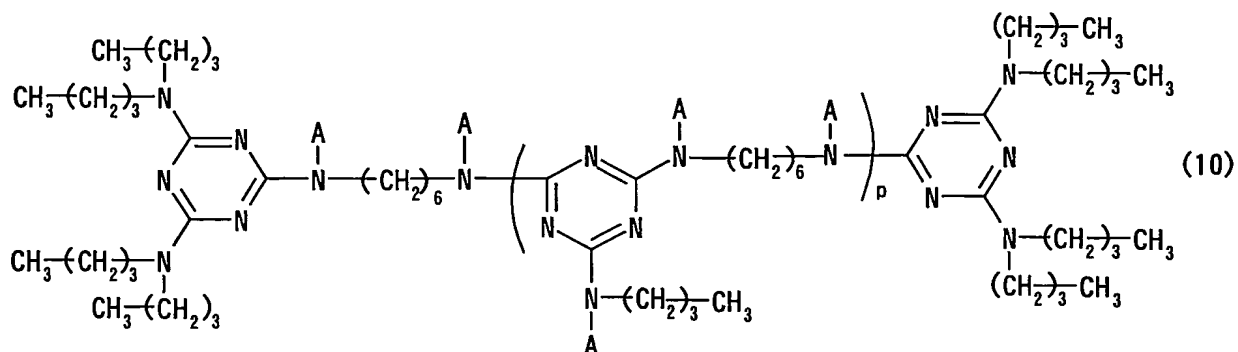
で表される 2 価の基である。) で示される化合物 [以下、化合物 (7) という。]、一般式 (8)：



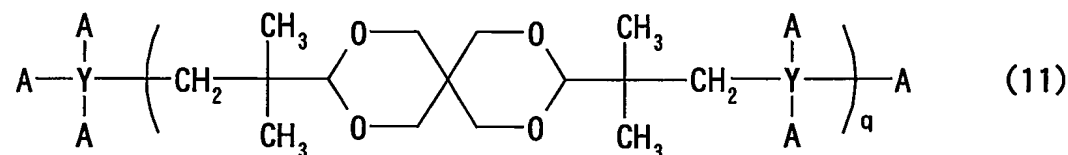
(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は同じかまたは互いに異なってそれぞれ 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルー 4-イル基またはアルキル基を表し、それらの少なくとも 2 つは 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルー 4-イル基である。) で示される化合物 [以下、化合物 (8) という。]、一般式 (9)：



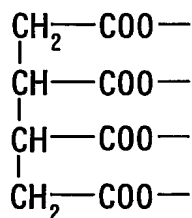
(式中、A は上記と同じ、 n は 1 ~ 10 の整数である。) で示される化合物 [以下、化合物 (9) という。]、一般式 (10)：



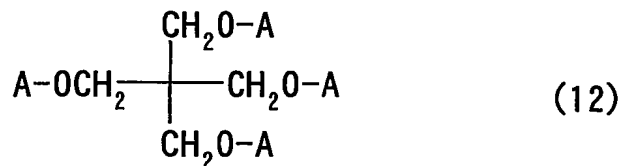
(式中、Aは上記と同じであり、pは1～10の整数である。)で示される化合物〔以下、化合物(10)という。〕、一般式(11)：



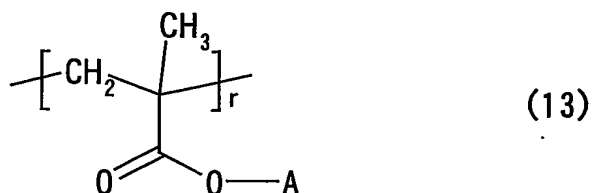
(式中、Aは上記と同じであり、Yは式：



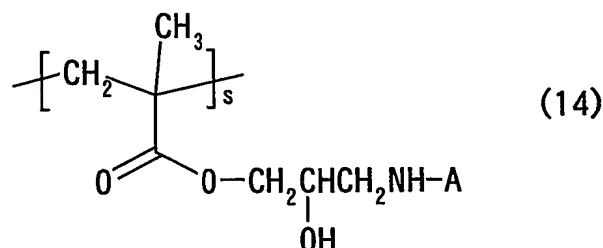
で表される4価の基を表し、qは1～10の整数である。)で示される化合物〔以下、化合物(11)という。〕、一般式(12)：



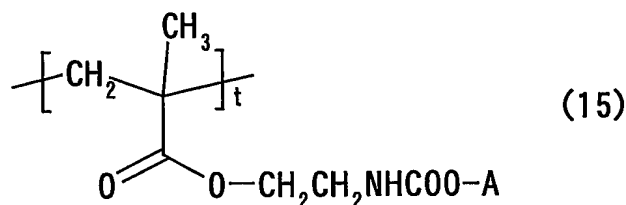
(式中、Aは上記と同じ。)で示される化合物〔以下、化合物(12)という。〕、一般式(13)：



(式中、Aは上記と同じ、rは10～1000の整数である)で示される化合物[以下、化合物(13)という。]、一般式(14)：



(式中、Aは上記と同じ、sは2～1000の整数である。)で示される化合物[以下、化合物(14)という。]または一般式(15)：



(式中、Aは上記と同じ、tは2～1000の整数である。)で示される化合物[以下、化合物(15)という。]等を挙げることができる。化合物10、12、14および15は新規化合物である。

化合物(7)において一般式(7)中のXで表されるアルキレン基としては、単結合、炭素数1～12の直鎖または分岐鎖状のアルキレン基が挙げられ、好ましくは、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサエメチレン基、オクタメチレン基等の炭素数2～8の直鎖または分岐鎖状のアルキレン基である。一般式(7)中のXがアルキレン基である化合物(7)の具体例としては、例えば、Xがオクタメチレン基である化合物を挙げることができ、当該化合物は、アデカスタブルA-77(商品名、旭電化工業株式会社製)を、イミンからイミン-N-オキシルを製造する公知の方法によって酸化して製造することができる。

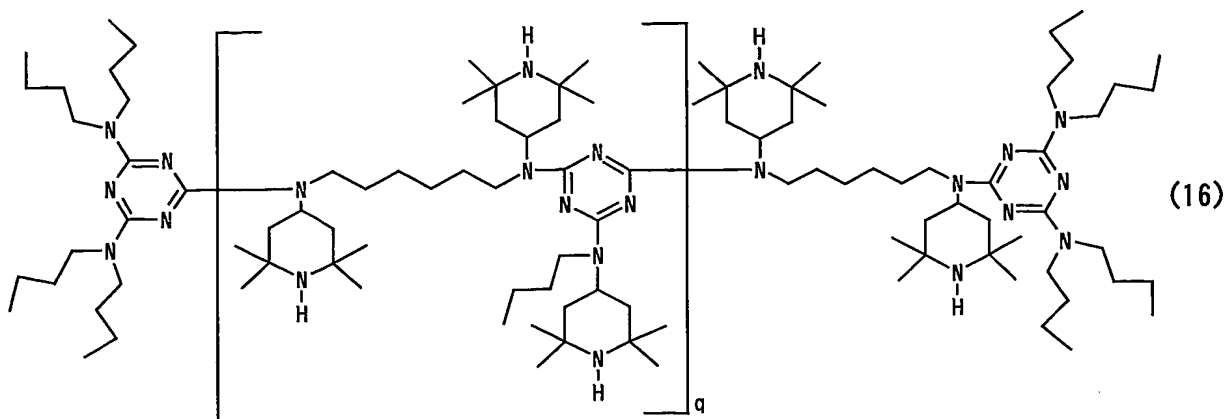
化合物(8)において一般式(8)中のR⁴、R⁵、R⁶およびR⁷で表されるアルキル基としては、炭素数1～15の直鎖状または分岐鎖状のア

ルキル基が挙げられ、好ましくはトリデシル基である。化合物（８）の具体例としては、例えば、一般式（８）中の R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 が全て 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基である化合物を挙げることができ、当該化合物は、アデカスタプル A-57（商品名、旭電化工業株式会社製）を、イミンからイミン-N-オキシルを製造するための公知の方法によって酸化して製造することができる。

化合物（９）において一般式（９）中の n は 1～10 の整数であり、好ましくは 3～5 の整数である。化合物（９）の具体例としては、例えば、Chimassorb 944LD（商品名、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）を、イミンからイミン-N-オキシルを製造するための公知の方法によって酸化して製造できる、一般式（９）中の n が 3～5 の化合物を挙げることができる。

化合物（１０）において一般式（１０）中の p は 1～10 の整数であり、好ましくは 2～4 の整数である。化合物（１０）の具体例としては、例えば、Chimassorb 2020FDL（商品名、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）を、イミンからイミン-N-オキシルを製造するための公知の方法によって酸化して製造できる、一般式（１０）中の p が 2～4 の化合物を挙げることができる。より詳しい製造方法を次に説明する。

化合物（１０）は一般式（１６）：



で示されるトリアジン誘導体（以下、化合物（16）という）を過酸化物にて反応させることにより、製造できる。

溶媒は、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、エーテル系溶媒等から選ばれる少なくとも1種、もしくは混合溶媒であればよい。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が、脂肪族炭化水素としては、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等が、脂環式炭化水素としては、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘプタン等が、エーテル系溶媒としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、化合物（16）が溶解する溶媒（例えば、テトラヒドロフラン等）がよい。

溶媒の使用量には特に制限はないが、化合物（16）100重量部に対して通常10～10000重量部、好ましくは100～2000重量部である。

過酸化物としては、過酸化水素並びにヒドロペルオキシドおよび過酸等の有機過酸化物のいずれも使用することができるが、経済性、廃棄物量の削減の観点から過酸化水素が好ましい。過酸化水素を使用するときは、通常5～70重量%水溶液、好ましくは20～50重量%水溶液が用いられる。過酸化物の使用量は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルー4-イル基1モルに対して1.5～50モル、好ましくは1.5～10モルである。

反応の際、添加剤としてシアノ基を有する有機化合物の存在下に反応を行ってもよい。添加剤としては、化合物（16）100重量部に対して、通常10～10000重量部、好ましくは100～500重量部である。シアノ基を有する有機化合物としては、アクリロニトリルのように重合性不飽和結合を分子内に有する化合物を除き特に限定されないが、好ましく

は、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプロニトリル等の脂肪族ニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリルである。また、過酸化物として過酸化水素の水溶液を使用するとき、シアノ基を有する有機化合物は、水溶性のものが好ましく、特に好ましくはアセトニトリルおよび／またはプロピオニトリルである。

また触媒を使用することができる。触媒としては、立体障害を有する第2級アミンを過酸化物で酸化して対応するニトロキシド遊離基を有する化合物を製造する公知の方法に使用されている触媒を挙げることができる。好ましい触媒は、タングステン、モリブデン等の18族型元素周期律表第6族から選ばれる金属元素を含む化合物である。タングステンの化合物としては、例えば、タングステン酸、リントングステン酸、パラタングステン酸並びにそれらのアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）およびアンモニウム塩等が挙げられ、モリブデンの化合物としては、例えば、モリブデン酸、酸化モリブデン、モリブデンカルボニル並びにそれらのアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）およびアンモニウム塩等が挙げられ、具体的にはパラタングステン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム、リントングステン酸、モリブデン酸ナトリウム、三酸化モリブデン、モリブデンヘキサカルボニル等が挙げられ挙げられる。

触媒の使用量は、化合物（16）100重量部に対して、通常0.01～100重量部、好ましくは1～10重量部である。

化合物（10）の製造を実施するには、例えば、先ず反応器に化合物（16）、溶媒、添加剤、触媒を仕込み、攪拌をしながら、過酸化物を滴下する。反応温度には、本発明に用いられる化合物の沸点以下の温度であればよいが、好ましくは、20～70℃である。反応時間は、反応温度、添加剤、触媒等によって左右されるが、通常1時間～48時間程度である。反応後は、例えば、水等の貧溶媒に反応液を滴下し、析出した結晶をろ別、

洗浄、減圧乾燥を行うことで目的物を単離することができる。

化合物(11)において一般式(11)中の q は1～10の整数であり、好ましくは1～2の整数である。化合物(11)の具体例としては、例えば、アデカスタブLA-68(商品名、旭電化工業株式会社製)を、イミンからイミン-N-オキシルを製造するための公知の方法によって酸化して製造できる、一般式(11)中の q が1～2の化合物を挙げることができる。

化合物(12)はペンタエリスリトールとベンゼンスルホニルクロリドを反応させた2,2-ビス(ベンゼンスルホニルオキシメチル)-1,3-ジプロパンジオール・ジベンゼンスルホネートと4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルのアルカリ金属塩を反応させることにより製造できる。より詳しい製造方法を次に説明する。

ペンタエリスリトールとベンゼンスルホニルクロリドとの反応に溶媒を使用できる。溶媒はベンゼンスルホニルクロリドと反応しない溶媒であれば、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、含硫黄有機化合物および含窒素有機化合物等から選ばれる少なくとも1種、もしくは混合溶媒であればよい。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が、脂肪族炭化水素としては、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン等が、脂環式炭化水素としては、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘプタン等が挙げられる。また、含窒素有機化合物としては、ピリジン、ジメチルホルムアミド等が、含硫黄有機化合物としては、ジメチルスルホキシド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、ペンタエリスリトールが溶解する溶媒(例えば、ピリジン等)で公知方法の脱水処理を行なったものがよい。溶媒の使用量には特に制限はないが、ペンタエリスリトール100重量部に対して通常10～1000重量部、好ましくは100～2000重量部である。

2, 2-ビス(ベンゼンスルホニルオキシメチル)-1, 3-プロパンジオール ジベンゼンスルホネートの製造を実施するには、例えば不活性ガス存在下、先ず反応器にペンタエリスリトール、溶媒を仕込み、撹拌をしながら、塩化ベンゼンスルホニルを滴下する。反応温度には特に制限はなく、本発明に用いられる化合物の沸点以下の温度であればよい。好ましくは、0～50℃である。反応時間は、反応温度によって左右されるが、通常10分～10時間程度である。反応後は、例えば、析出した結晶をろ別、再結晶を行うことで目的物を単離することができる。

2, 2-ビス(ベンゼンスルホニルオキシメチル)-1, 3-プロパンジオール ジベンゼンスルホネートと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルのアルカリ金属塩との反応に溶媒を使用できる。溶媒は水素化ナトリウムと反応しない溶媒であれば、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、含硫黄有機化合物および含窒素有機化合物等から選ばれる少なくとも1種、もしくは混合溶媒であればよい。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が、脂肪族炭化水素としては、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等が、脂環式炭化水素としては、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘプタン等が挙げられる。また、含窒素有機化合物としては、ピリジン、ジメチルホルムアミド等が、含硫黄有機化合物としては、ジメチルスルホキシド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、公知方法の脱水処理を行なったものがよい。溶媒の使用量には特に制限はないが、2, 2-ビス(ベンゼンスルホニルオキシメチル)-1, 3-プロパンジオール ジベンゼンスルホネート100重量部に対して通常10～50000重量部、好ましくは100～5000重量部である。4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの塩を形成させるには塩基を使用する。塩基は、ナトリウム、カリウム、リチ

ウム、水素化ナトリウム、*t*-ブトキシカリウム等を使用してよいが、好ましくは水素化ナトリウムである。水素化ナトリウム市販品の油分を洗浄せずにそのまま使用してもよいが、好ましくは*n*-ヘキサン等で洗浄したものを使用したほうがよい。また、塩基の量は、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル1モルに対して、通常1~30モル、好ましくは、1~3モル使用する。

化合物(12)の製造を実施するには、例えば不活性ガス存在下、先ず反応器に塩基、溶媒を仕込み、攪拌をしながら、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル溶液を滴下する。4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルのアルカリ金属塩を形成させる反応温度には特に制限はなく、本発明に用いられる化合物の沸点以下の温度であればよい。好ましくは、0~50℃である。反応時間は、反応温度によって左右されるが、通常10分~10時間程度である。

その後、2, 2-ビス(ベンゼンスルホニルオキシメチル)-1, 3-プロパンジオール ジベンゼンスルホネート溶液を滴下し反応させる。反応温度には特に制限はなく、本発明に用いられる化合物の沸点以下の温度であればよい。好ましくは、0~50℃である。反応時間は、反応温度によって左右されるが、通常10分~24時間程度である。反応後は、例えば、析出した結晶をろ別し、ろ液を濃縮乾固し、洗浄、抽出を繰り返すことで、目的物を単離することができる。

化合物(13)において一般式(13)中の*r*は10~1000の整数であり、好ましくは10~100の整数である。化合物(13)は、アデカスタブLA-87(商品名、旭電化工業株式会社製)を重合させて得られるオリゴマーおよび/またはポリマーを、イミンからイミン-N-オキシルを製造するための公知の方法によって酸化して製造することができる。

化合物（１４）において一般式（１４）中の s は 2 ～ 1000 の整数であり、好ましくは 10 ～ 200 の整数である。化合物（１４）は、グリシジルメタクリレートを重ねさせて得られるオリゴマーおよび／またはポリマーを、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルと反応させて製造することができる。より詳しい製造方法を次に説明する。

グリシジルメタクリレートを重ねさせて得られるオリゴマーおよび／またはポリマーはグリシジルメタクリレートを重ね開始剤の存在下に重ねして得られる。重ね時の溶媒としては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、脂肪族ケトン、含硫黄有機化合物および含窒素有機化合物等から選ばれる少なくとも１種、もしくは混合溶媒であればよい。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が、脂肪族炭化水素としては、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン等が、脂環式炭化水素としては、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘプタン等が挙げられる。また、脂肪族ケトンとしてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、イソプロピルメチルケトン、ブチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等が、含窒素有機化合物としては、ピリジン、ジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドン等が、含硫黄有機化合物としては、ジメチルスルホキシド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。溶媒の使用量には特に制限はないが、モノマー 100 重量部に対して通常 10 ～ 10000 重量部、好ましくは 100 ～ 1000 重量部である。

使用できる重ね開始剤としては、重ねに使用する溶媒に溶解するものであればよく従来公知の重ね開始剤が挙げられ、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、

2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等の有機過酸化物系重合開始剤等が挙げられる。重合開始剤の使用量は、モノマー100量部に対して、通常0.01~50重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

グリシジルメタクリレートオリゴマーおよび／またはポリマーの製造を実施するには、例えば不活性ガス存在下、先ず反応器にグリシジルメタクリレート、溶媒、重合開始剤を仕込み、その後、攪拌する。反応温度には特に制限はなく、本発明に用いられる化合物の沸点以下の温度であればよい。反応時間は、重合開始剤量、反応温度等によって左右されるが、通常10分~24時間程度である。反応後は、例えば、析出した結晶をろ別、洗浄および減圧乾燥を行うことで目的物を単離することができる。

グリシジルメタクリレートオリゴマーおよび／またはポリマーと4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル化合物の反応時の溶媒としては、アミノ基と反応しない芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、含硫黄有機化合物および含窒素有機化合物等から選ばれる少なくとも1種、もしくは混合溶媒であればよい。好ましくは、グリシジルメタクリレートオリゴマーおよび／またはポリマーおよび4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルが溶解する溶媒(例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサン等)がよい。

4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの使用量は、グリシジルメタクリレート1モルに対して、通常1~20モル、好ましくは1~3モルである。

化合物(14)の製造を実施するには、例えば、不活性ガス存在下、先

ず反応器にグリシジルメタクリレート重合体、溶媒、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを仕込み、攪拌する。反応温度は、本発明に用いられる化合物の沸点より低い温度であればよいが、好ましくは50～100℃である。反応時間は、反応温度、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの使用量等によって左右されるが、通常1時間～48時間程度である。反応後は、例えば、析出した結晶をろ別、洗浄および減圧乾燥を行うことで目的物を単離することができる。

化合物(15)において一般式(15)中の t は2～1000の整数であり、好ましくは10～100の整数である。化合物(15)は、2-イソシアナトエチルメタクリレートを重ねさせて得られるオリゴマーおよび／またはポリマーを、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルと反応させて製造することができる。より詳しい製造方法を次に説明する。

2-イソシアナトエチルメタクリレートを重ねさせて得られるオリゴマーおよび／またはポリマーは2-イソシアナトエチルメタクリレートを重ね開始剤の存在下に重合して得られる。

重合時の溶媒としては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、脂肪族ケトン、含硫黄有機化合物および含窒素有機化合物等から選ばれる少なくとも1種、もしくは混合溶媒であればよい。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が、脂肪族炭化水素としては、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン等が、脂環式炭化水素としては、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘプタン等が挙げられる。また、脂肪族ケトンとしてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、イソプロピルメチルケトン、ブチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケ

トン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等が、含窒素有機化合物としては、ピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等が、含硫黄有機化合物としては、ジメチルスルホキシド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。溶媒の使用量には特に制限はないが、モノマー100重量部に対して通常10～10000重量部、好ましくは100～1000重量部である。

使用できる重合開始剤としては、重合に使用する溶媒に溶解するものであればよく従来公知の重合開始剤が挙げられ、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等の有機過酸化物系重合開始剤等が挙げられる。重合開始剤の使用量は、モノマー100量部に対して、通常0.01～50重量部、好ましくは0.1～10重量部である。

2-イソシアナトエチルメタクリレートオリゴマーおよび／またはポリマーの製造を実施するには、例えば不活性ガス存在下、先ず反応器に2-イソシアナトエチルメタクリレート、溶媒、重合開始剤を仕込み、その後、攪拌する。反応温度には特に制限はなく、本発明に用いられる化合物の沸点以下の温度であればよい。反応時間は、重合開始剤量、反応温度等によって左右されるが、通常10分～24時間程度である。反応後は、例えば、析出した結晶をろ別、洗浄および減圧乾燥を行うことで目的物を単離することができる。

2-イソシアナトエチルメタクリレートオリゴマーおよび／またはポリマーと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル化合物の反応時の溶媒としては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水

素、脂環式炭化水素、脂肪族ケトン、含硫黄有機化合物および含窒素有機化合物等から選ばれる少なくとも1種、もしくは混合溶媒であればよい。好ましくは、2-イソシアナトエチルメタクリレート重合体および4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルが溶解する溶媒（例えば、N, N-ジメチルホルムアミド等）がよい。

4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの使用量は、2-イソシアナトエチルメタクリレート1モルに対して、通常1~20モル、好ましくは1~5モルである。また、反応促進させる添加剤として、3級アミン（トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン等）を適時使用することができる。

化合物（15）の製造を実施するには、例えば、不活性ガス存在下、先ず反応器に2-イソシアナトエチルメタクリレート重合体、溶媒、添加剤、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを仕込み、攪拌する。反応温度は、本発明に用いられる化合物の沸点より低い温度であればよいが、好ましくは50~100℃である。反応時間は、反応温度、添加剤量、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの使用量等によって左右されるが、通常1時間~48時間程度である。反応後は、例えば、析出した結晶をろ別、洗浄および減圧乾燥を行うことで目的物を単離することができる。

本発明の酸化反応において使用される上記2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体の使用量は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体が分子中に有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基に換算して、複素環式アルコール1モルに対して通常0.001~1モル、好ましくは0.01~0.1モルである。

本発明の酸化反応に用いる次亜ハロゲン酸塩としては、リチウム、ナト

リウム、カリウム等のアルカリ金属およびカルシウム等のアルカリ土類金属の次亜塩素酸塩および次亜臭素酸塩が挙げられ、好ましくは次亜塩素酸アルカリ、特に好ましくは次亜塩素酸ナトリウムである。当該次亜ハロゲン酸塩は通常水溶液として反応系に加えられる。次亜ハロゲン酸塩の使用量は複素環式アルコールが有するヒドロキシメチル基の1モルに対して0.5～10モル、好ましくは1～1.5モルの範囲が適切である。

本発明の酸化反応は塩基の存在下に行われる。好ましい塩基は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩または炭酸水素塩であり、特にアルカリ金属の炭酸水素塩が好ましい。塩基は、反応系の水性溶液のpHが8～12、好ましくはpHが9～10となるように用いるのがよい。

本発明の酸化反応には通常溶媒を使用する。溶媒としては、水および水と疎水性有機溶媒の混合溶媒を使用することができる。疎水性有機溶媒としては、塩化メチレン、ジクロロエタン、クロロホルムおよび四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレン等の芳香族炭化水素、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、エチルエーテル、イソプロピルエーテルおよびtert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類並びに酢酸エチル等の脂肪酸エステル等が挙げられる。溶媒の使用量には特に制限はないが、複素環式アルコール1重量部に対して1～15重量部が好適である。

なお、本発明の酸化反応において溶媒として水のみを用いるとき、上記化合物(7)～(15)の2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体を使用するのが、反応終了後の反応混合物からろ過によりこれら2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体を容易に回収することができ、本発明の酸化反応に再使用することができるので特に好ましい方法である。

また、本発明において、反応促進のため反応系に臭素イオン源になる化合物、例えば、臭化カリウム、臭化ナトリウム等の臭化アルカリ金属塩、またはテトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド等の第4級アンモニウム塩を添加してもよい。これら臭化アルカリ金属塩の使用量は、複素環式アルコールに対して0.05～0.5当量、好ましくは0.1～0.2当量である。また、第4級アンモニウム塩の使用量は、複素環式アルコール1重量部に対して0.001～0.5重量部、好ましくは0.01～0.1重量部である。

本発明の酸化反応の実施方法としては、例えば、複素環式アルコール、本発明の2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ誘導体、塩基および溶媒の混合物中に、攪拌下、次亜ハロゲン酸塩を好ましくは水溶液として滴下混合して反応させる方法、本発明の2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ誘導体、塩基および溶媒の混合物中に、攪拌下、複素環式アルコールおよび次亜ハロゲン酸塩のそれぞれを、同時に滴下して反応させる方法等が挙げられる。

本発明の酸化反応の具体的な実施態様の一例を以下示す。

本発明の2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ誘導体、複素環式アルコール、塩基及び溶媒の混合物を-10～50℃、好ましくは0～20℃に保ちながら、ここに次亜ハロゲン酸塩、好ましくは次亜ハロゲン酸塩の水溶液を0.5～24時間で滴下しながら反応させ、滴下終了後同温度に0.5～10時間保持して反応を完結させる。このようにして反応を行うことにより、複素環式カルボン酸等の副生を抑制して高選択率及び高収率で複素環式アルデヒドを生成せしめることができる。

反応終了後の反応混合物から複素環式アルデヒドを単離するには、例えば、トルエン等で抽出し、その後、蒸留により目的とする複素環式アルデヒドを得ることができる。

以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

参考例1 化合物(9)の製造

容量1000mlの反応器に、Chimassorb 944LD(商品名、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製、分子量2000~3100)100.0g(0.17mol)、テトラヒドロフラン300.0gおよびアセトニトリル200.0gを仕込み、50℃に昇温した。次いで35%過酸化水素100.0g(1.03mol)を1時間かけて滴下し、50~55℃で15時間反応させた。さらに、35%過酸化水素33.3g(0.34mol)を20分かけて滴下し、12時間反応させた。こうして得られた反応液を5℃の水1450.0g中に滴下し、析出物を濾別した。得られた析出物をアセトニトリルで洗浄し、乾燥してChimassorb 944LDが有する2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル基の窒素原子にオキシラジカルを導入した2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体、すなわち、化合物(9)においてn=3~5の化合物(以下、PIPOという。)88.1gを得た。得られたPIPOを滴定により分析したところ、オキシラジカル化率は84.5%であった。

参考例2 グリシジルメタクリレートポリマーの製造

容量1000mlの反応器に、グリシジルメタクリレート12.0g(84mmol)、トルエン48.0g、および α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル0.06gを仕込み、窒素雰囲気下、温度80℃にて8時間反応させた。反応終了後、析出した結晶をろ別、洗浄および減圧乾燥を行い、グリシジルメタクリレート重合体11.2g(収率93.5%[グリシジルメタクリレート基準]、平均分子量22500)を得た。

参考例3 化合物(14)の製造

容量200mlの反応器に、参考例2で得たグリシジルメタクリレート重

合体 2.00 g (14 mmol)、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド 2.41 g (14 mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド 6.62 g を仕込み、窒素雰囲気下、温度 80℃ にて 20 時間反応させた。反応終了後、析出した結晶をろ別、洗浄および減圧乾燥を行い、化合物 (14) を 3.78 g (収率 85.5% [グリシジルメタクリレート基準]、平均分子量 49600) 得た。

IR (KBr) cm^{-1} : 3448、2978、2937、1726、1664、1466、1389、1363、1269、1244、1178、1149

得られた化合物 (14) の ESR チャートを図 1 に示す。

参考例 4 2-イソシアナトエチルメタクリレートポリマーの製造

容量 200 ml の反応器に、2-イソシアナトエチルメタクリレート 15.5 g (100 mmol)、トルエン 77.5 g、および α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル 0.16 g を仕込み、窒素雰囲気下、8 時間攪拌還流させた。反応終了後、シクロヘキサン 200 g 中に滴下し、析出した結晶をろ別、洗浄および減圧乾燥を行い、2-イソシアナトエチルメタクリレート重合体 8.73 g (収率 56.3% [2-イソシアナトエチルメタクリレート基準]) を得た。

参考例 5 化合物 (15) の製造

容量 200 ml の反応器に、参考例 4 で得た 2-イソシアナトエチルメタクリレートポリマー 22.32 g (15 mmol)、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド 7.49 g (44 mmol)、トリエチルアミン 0.72 g (7 mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド 69.6 g を仕込み、窒素雰囲気下、温度 80℃ にて 23 時間反応させた。反応液を濃縮、N, N-ジメチルホルムアミド 30.0 g に加熱溶解した溶液を、水 300 g 中に滴下し、析出した結晶をろ

別、洗浄および減圧乾燥を行い、粗精製化合物(15)を4.21g得た。得られた粗精製化合物(15)2.67gをN,N-ジメチルホルムアミド6.00gに加熱溶解した溶液を、水150g中に滴下し、析出した結晶をろ別、洗浄および減圧乾燥を行い、化合物(15)(以下、PMOTという。)を2.00g(収率68.2%[2-イソシアナトエチルメタクリレート基準]、平均分子量9800)得た。

IR(KBr) cm^{-1} : 3384、2976、2945、1724、1533、1466、1389、1363、1261、1240、1176、1151、1031

得られた化合物(15)のESRチャートを図2に示す。

参考例6 2, 2-ビス(ベンゼンスルホニルオキシメチル)-1, 3-プロパンジオール ジベンゼンスルホネートの製造

容量100mlの反応器に、ペンタエリスリトール2.27g(16.7mmol)、ピリジン32.6gを仕込み、窒素雰囲気下、温度2~4℃にて攪拌しながら、塩化ベンゼンスルホニル17.7g(100mmol)を0.7時間かけて滴下した。滴下終了後、15℃まで昇温し、4時間反応を行なった。別の容量300mlの反応器に11.3重量%塩酸水溶液中に、温度10~23℃にて攪拌しながら、反応液を滴下した。滴下後、水層を分離し、油状物質をアセトン:メタノール混合液48g(3:1重量比)に加熱溶解、濃縮にて析出した結晶をろ別、洗浄および減圧乾燥を行い、2, 2-ビス(ベンゼンスルホニルオキシメチル)-1, 3-プロパンジオール ジベンゼンスルホネートを9.08g(収率78.0%[ペンタエリスリトール基準])得た。

参考例7 化合物(12)の製造

容量300mlの反応器に、あらかじめn-ヘキサンで洗浄した水素化ナトリウム7.2g(60重量%:180mmol)およびN,N-ジメ

チルホルムアミド 94.7 g を仕込み、窒素雰囲気下、温度 18～24℃にて攪拌しながら、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド 10.3 g (60 mmol) および N,N-ジメチルホルムアミド 39.5 g の混合溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、室温にて 5 時間反応させた。その後、温度 5℃以下にて攪拌しながら、参考例 6 で得た 2,2-ビス(ベンゼンスルホンオキシメチル)-1,3-プロパンジオール ジベンゼンスルホネート 3.48 g (5 mmol) と N,N-ジメチルホルムアミド 35.0 g の混合溶液を 0.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、室温にて 20 時間反応を行い、析出結晶をろ別後、減圧下、ろ液を濃縮乾固し、粗精製化合物(12)を 4.92 g 得た。粗精製化合物(12) 3.00 g を水 30 g にて洗浄を繰り返した。残渣をトルエンにて抽出後、さらに水洗を繰り返し油層を濃縮乾固することで、化合物(12) 0.33 g (収率 14.3% [2,2-ビス(ベンゼンスルホンオキシメチル)-1,3-プロパンジオール ジベンゼンスルホネート基準]) 得た。

IR (KBr) cm^{-1} : 2972, 2937, 2870, 1672, 1463, 1375, 1362, 1244, 1176, 1091

得られた化合物(12)の ESR チャートを図 3 に示す。

参考例 8 化合物(10)の製造

容量 200 ml の反応器に、Chimassorb 2020FDL (商品名、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製、分子量 2600～3400) 10.0 g (n=3 時のピペリジル基: 35 mmol)、テトラヒドロフラン 40.0 g および アセトニトリル 20.0 g を仕込み、攪拌下 50℃ に昇温した。次いで 35% 過酸化水素 10.0 g (103 mmol) を 1 時間かけて滴下し、50～55℃ で 10 時間反応させた。さらに、35% 過酸化水素 10.0 g (103 mmol) を 1 時間かけて滴下し、10 時間反応させた。

こうして得られた反応液を5℃の水500g中に滴下し、析出物を濾別した。得られた析出物をアセトニトリルで洗浄し、乾燥して Chimassorb 2020FDL が有する2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル基の窒素原子にオキシラジカルを導入した2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体、すなわち、化合物(10)において $p=2\sim 4$ の化合物(以下、2020NOという。)9.1g(収率86.1% $p=3$)を得た。得られた化合物(10)を滴定により分析したところ、オキシラジカル化率は82.5%であった。

IR (KBr) cm^{-1} : 2970、2933、2860、1535、1473、1423、1362、1313、1240、1178、1113、1088、810

得られた化合物(10)のESRチャートを図4に示す。

実施例1

容量100mlの反応器に、3-ピリジンメタノール5.00g(0.0458モル)、参考例1で得たPIPO 0.144g(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基: 0.000458モル)、トルエン10.0gおよび5重量%炭酸水素ナトリウム水溶液5.0g(炭酸水素ナトリウム: 0.0030モル)を仕込み、攪拌下、温度を15~20℃に保ちながら、11.9重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液28.7g(次亜塩素酸ナトリウム: 0.0458モル)をマイクロシリンジポンプより4時間かけて滴下しながら反応させた後、さらに0.5時間攪拌して反応を完結させた。反応終了後の反応混合物を有機層と水層に分液し、各層をそれぞれ液体クロマトグラフィーにて分析したところ、反応により3-ピリジンカルバルデヒドが収率90.1%(3-ピリジンメタノール基準)で生成した。また副生成物として、ニコチン酸が3.4%(3-ピリジンメタノール基準)で生成した。

実施例 2

実施例 1 において P I P O に代えて、参考例 8 で得た 2 O 2 O N O 0 . 1 3 6 g (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルー 4 - イル基 : 0 . 0 0 0 4 5 8 モル) を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。その結果、反応により 3 - ピリジンカルバルデヒドが収率 8 7 . 7 % (3 - ピリジンメタノール基準) で生成した。また副生成物として、ニコチン酸が 3 . 5 % (3 - ピリジンメタノール基準) で生成した。

実施例 3

実施例 1 において P I P O に代えて、参考例 5 で得た P M O T 0 . 1 5 0 g (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルー 4 - イル基 : 0 . 0 0 0 4 5 8 モル) および、トルエン 1 0 . 0 g に代えて、1 , 2 - ジクロロエタン 1 0 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。その結果、反応により 3 - ピリジンカルバルデヒドが収率 8 5 . 3 % (3 - ピリジンメタノール基準) で生成した。また副生成物として、ニコチン酸が 5 . 3 % (3 - ピリジンメタノール基準) で生成した。

実施例 4

実施例 1 において、トルエン 1 0 . 0 g を使用せず、それ以外は実施例 1 と同様に行った。反応終了後、P I P O はろ別し、反応ろ液を分析した結果、反応により 3 - ピリジンカルバルデヒドが収率 6 6 . 3 % (3 - ピリジンメタノール基準) で生成した。また副生成物として、ニコチン酸が 5 . 0 % (3 - ピリジンメタノール基準) で生成した。

実施例 5

容量 1 0 0 m l の反応器に、6 - メチルー 2 - ピリジンメタノール 3 . 0 0 g (0 . 0 2 4 4 モル) 、参考例 1 で得た P I P O 0 . 0 7 6 g (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルー 4 - イル基 : 0 . 0 0 0 2 4 4 モル) 、トルエン 6 . 0 g 及び 5 重量 % 炭酸水素ナトリ

ウム水溶液 3.0 g (炭酸水素ナトリウム: 0.0018 モル) を仕込み、攪拌下、温度を 15～20℃ に保ちながら、13.4 重量% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 13.5 g (次亜塩素酸ナトリウム: 0.0244 モル) をマイクロシリンジポンプより 4 時間かけて滴下しながら反応させた後、さらに 0.5 時間攪拌して反応を完結させた。反応終了後の反応混合物を有機層と水層に分液し、各層をそれぞれ液体クロマトグラフィーにて分析したところ、反応により 6-メチル-2-ピリジンカルバルデヒドが収率 94.9% (6-メチル-2-ピリジンメタノール基準) で生成した。また副生成物として、6-メチルピコリン酸が 3.1% (6-メチル-2-ピリジンメタノール基準) で生成した。

実施例 6

実施例 5 において P I P O に代えて、参考例 8 で得た 2020NO 0.072 g (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基: 0.000244 モル) を用いた以外は実施例 5 と同様に行った。その結果、反応により 6-メチル-2-ピリジンカルバルデヒドが収率 93.0% (6-メチル-2-ピリジンメタノール基準) で生成した。また副生成物として、6-メチルピコリン酸が 2.6% (6-メチル-2-ピリジンメタノール基準) で生成した。

実施例 7

容量 100 ml の反応器に、3-チオフエンメタノール 5.00 g (0.0438 モル)、参考例 1 で得た P I P O 0.138 g (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基: 0.000438 モル)、トルエン 10.0 g および 5 重量% 炭酸水素ナトリウム水溶液 5.0 g (炭酸水素ナトリウム: 0.0030 モル) を仕込み、攪拌下、温度を 15～20℃ に保ちながら、13.4 重量% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 24.4 g (次亜塩素酸ナトリウム: 0.0438 モル) をマ

イクロシリンジポンプより4時間かけて滴下しながら反応させた後、さらに0.5時間攪拌して反応を完結させた。反応終了後の反応混合物を有機層と水層に分液し、各層をそれぞれ液体クロマトグラフィーにて分析したところ、反応により3-チオフエンカルバルデヒドが収率87.5% (3-チオフエンメタノール基準)で生成した。また副生成物として、3-チオフエンカルボン酸が0.1 (3-チオフエンメタノール基準)で生成した。

比較例1

実施例1においてP I P Oに代えて、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル0.072g (0.000458モル)を用いた以外は、実施例1と同様に行った。その結果、反応により3-ピリジンカルバルデヒドが収率61.2% (3-ピリジンメタノール基準)で生成した。また副生成物として、ニコチン酸が9.2% (3-ピリジンメタノール基準)で生成した。

比較例2

実施例5においてP I P Oに代えて、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル0.038g (0.000244モル)を用いた以外は、実施例5と同様に行った。その結果、反応により6-メチル-2-ピリジンカルバルデヒドが収率80.8% (6-メチル-2-ピリジンメタノール基準)で生成した。また副生成物として、6-メチルピコリン酸が9.0% (6-メチル-2-ピリジンメタノール基準)で生成した。

比較例3

実施例7においてP I P Oに代えて、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル0.072g (0.000458モル)を用いた以外は、実施例7と同様に行った。その結果、反応により3-チオフエンカルバルデヒドが収率52.3% (3-チオフエンメタノール基準)で生

成した。また副生成物として、3-チオフェンカルボン酸が2.3% (3-チオフェンタノール基準) で生成した。

参考例 9

容量100mlの反応器に、ベンジルアルコール865mg (8mmol)、参考例3で得た化合物(14) 25mg (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基: 0.08mmol)、0.5規定の臭化カリウム水溶液1.6cc、塩化メチレン20ccを仕込み、攪拌下、温度を0~2℃に保ちながら、2.0重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液74.48g (20mmol) (5重量%炭酸水素ナトリウム水溶液にてpH8.6に調整) を0.5時間かけて滴下しながら反応させた後、さらに0.5時間攪拌した。反応終了後の反応混合物を有機層と水層に分液し、各層をそれぞれ液体クロマトグラフィーにて分析したところ、反応によりベンズアルデヒドが収率82.5% (ベンジルアルコール基準) で生成した。また副生成物として、安息香酸が17.5% (ベンジルアルコール基準) で生成した。

参考例 10

参考例9において、化合物(14)を参考例7で得た化合物(12) 15mg (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基: 0.08mmol) に、2.0重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を37.24g (10mmol) に代えた以外は参考例9と同様に行った。その結果、反応によりベンズアルデヒドが収率78.8% (ベンジルアルコール基準) で生成した。

参考例 11

参考例9において、化合物(14)を4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル 15mg (0.08mmol) に、2.0重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液74.48g (20mmol)

を 37.24 g (10 mmol) に代えた以外は参考例 9 と同様に行った。その結果、反応によりベンズアルデヒドが収率 33.0 % (ベンジルアルコール基準) で生成した。

産業上の利用可能性

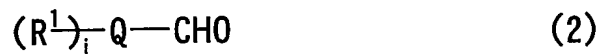
本発明によれば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基を分子中に 2 個以上有する 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体の共存在下に反応させることによって、高選択率および高収率で、複素環式アルコールを酸化して複素環式アルデヒドを製造することができる。

請求の範囲

1. 複素環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも1個分子中に有する複素環化合物を塩基の存在下に次亜ハロゲン酸塩と反応させて当該ヒドロキシメチル基を酸化して相当する複素環式アルデヒドを製造するに当たり、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基を分子中に2個以上有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体の共存在下に反応を行うことを特徴とする複素環式アルデヒドの製造方法。
2. 複素環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも1個分子中に有する複素環化合物が、一般式(1)：

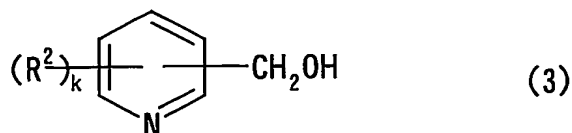


(式中、Qはピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環又はチオフェン環を表す。CH₂OH及びR¹はピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環又はチオフェン環の炭素原子に結合する置換基であり、R¹はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を表す。jはQがピリジン環であるとき0～4の整数であり、又はQがピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環もしくはチオフェン環であるとき0～3の整数である。)で示される複素環化合物であり、複素環式アルデヒドが、一般式(2)：

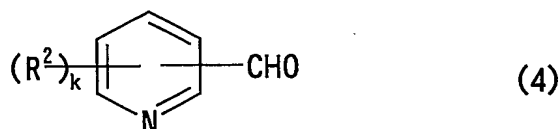


(式中、Q、R¹およびjは上記と同じ。)で示される複素環式アルデヒドである請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 複素環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも1個分子中に有する複素環化合物が、一般式(3)：



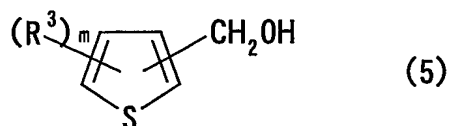
(式中、 CH_2OH および R^2 はピリジン環の炭素原子に結合する置換基であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子を表し、 k は0～4の整数である。)で示されるピリジンメタノール類であり、複素環式アルデヒドが、一般式(4)：



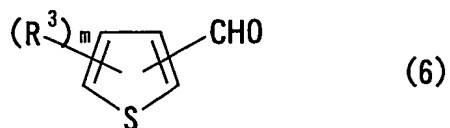
(式中、 R^2 および k は上記と同じ。)で示されるピリジンカルバルデヒド類である請求の範囲第1項記載の製造方法。

4. 複素環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも1個分子中に有する複素環化合物が、一般式(3)において R^2 がアルキル基であって k が0～4の整数であるピリジンメタノール類であり、複素環式アルデヒドが、一般式(4)において R^2 がアルキル基であって k が0～4の整数であるピリジンカルバルデヒド類である請求の範囲第3項記載の製造方法。

5. 複素環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも1個分子中に有する複素環化合物が、一般式(5)：



(式中、 CH_2OH および R^3 はチオフェン環の炭素原子に結合する置換基であり、 R^3 はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子を表し、 m は0～3の整数である。)で示されるチオフェンメタノール類であり、複素環式アルデヒドが、一般式(6)：

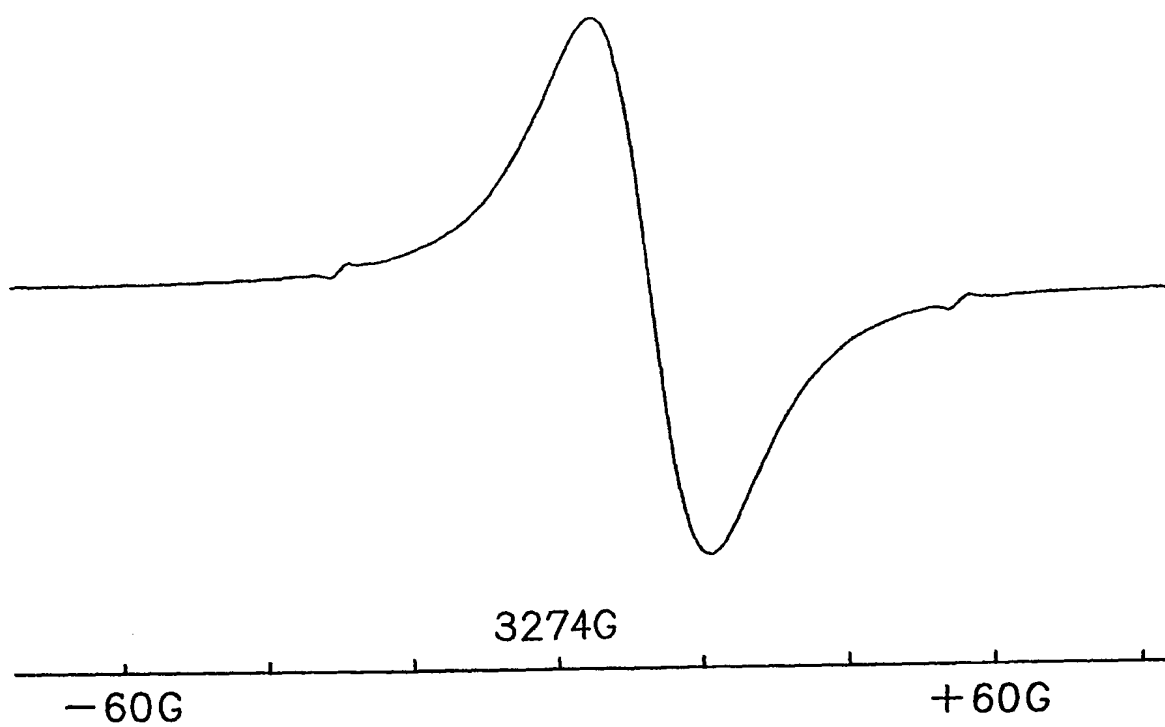


(式中、 R^3 および m は上記と同じ。)で示されるチオフエンカルバルデヒド類である請求の範囲第1項記載の製造方法。

6. 複素環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも1個分子中に有する複素環化合物が、一般式(5)において R^3 がアルキル基であって m が0～3の整数であるチオフエンメタノール類であり、複素環式アルデヒドが、一般式(6)において R^3 がアルキル基であって m が0～3の整数であるチオフエンカルバルデヒド類である請求の範囲第5項記載の製造方法。

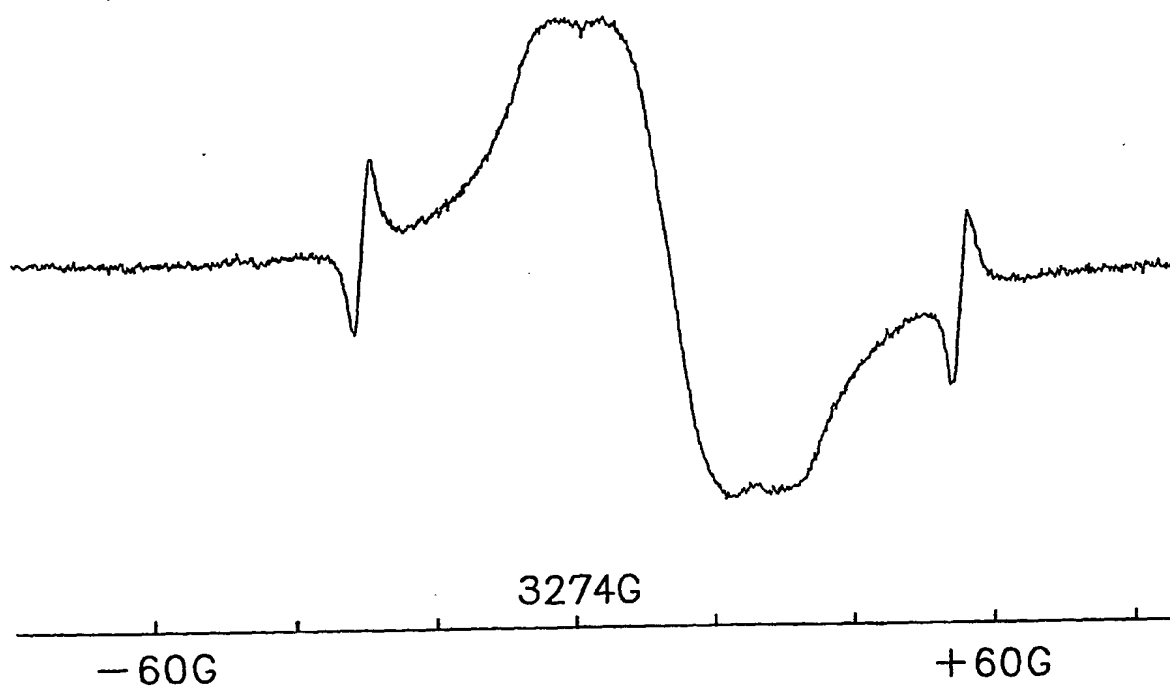
1 / 4

FIG. 1



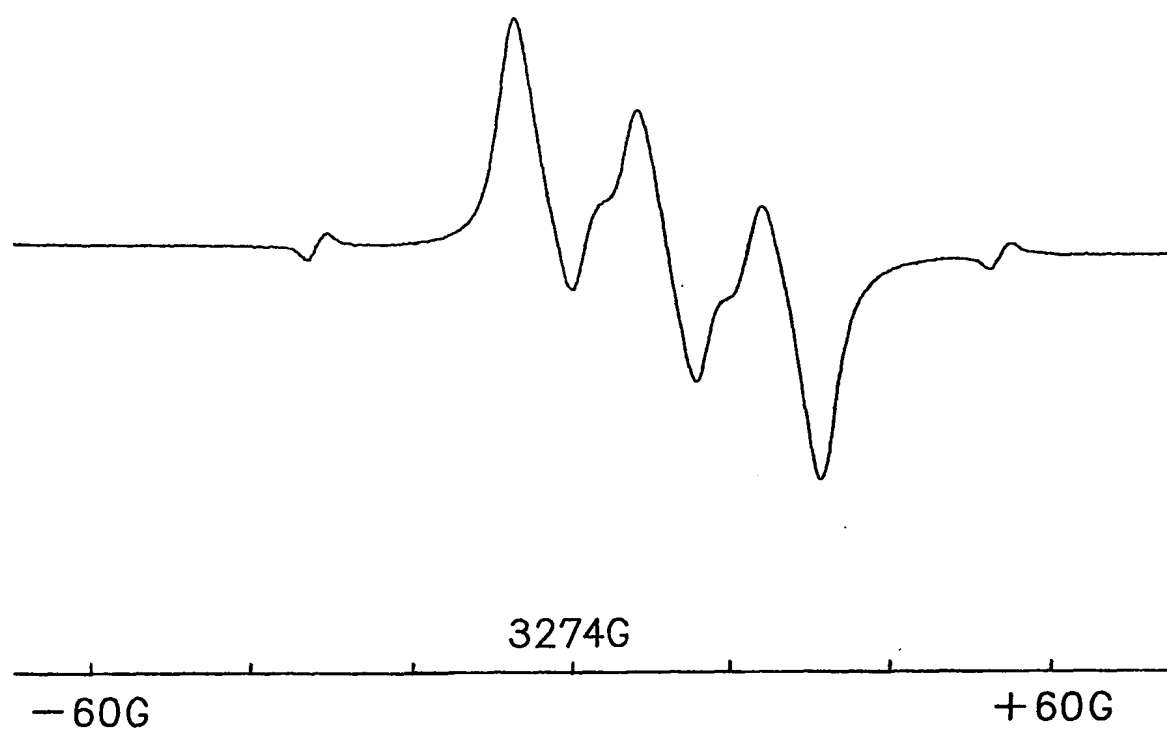
2/4

FIG. 2



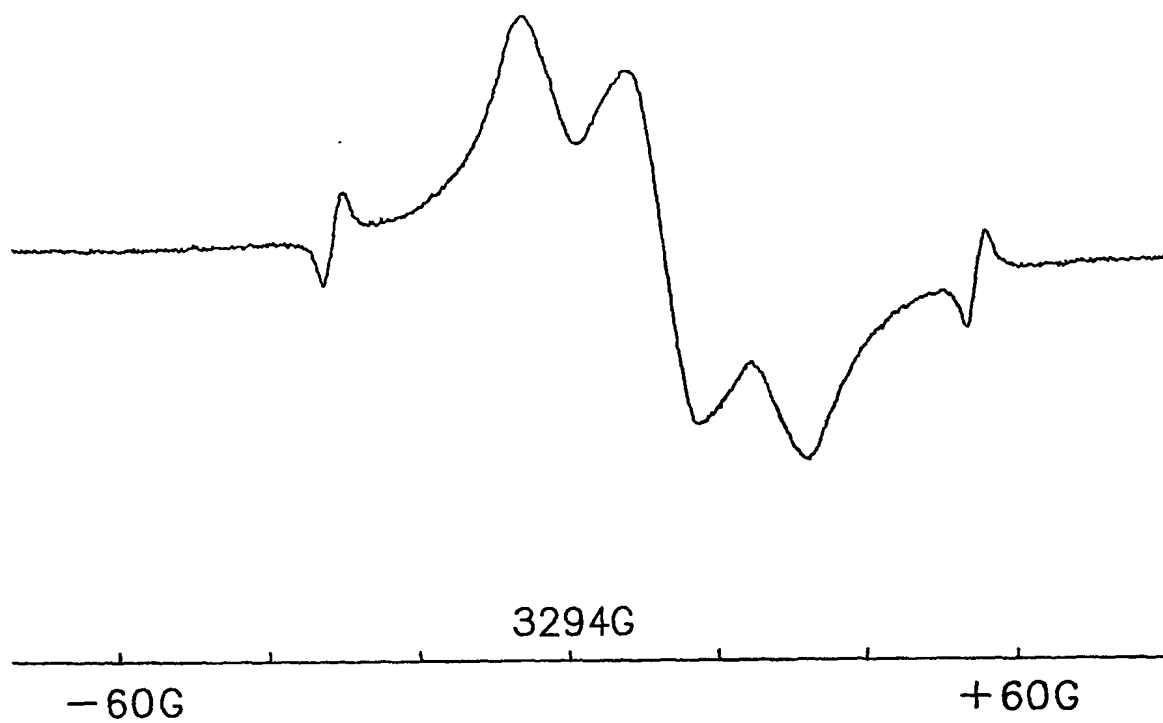
3 / 4

FIG. 3



4 / 4

FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D213/48, 333/16 // C07D213/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D213/48, 333/16 // C07D213/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN)

?TETRAMETHYLPYPERIDIN? AND (?POLYMER? OR ?OLIGOMER?) AND ?ALDEHYDE?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 316783 A1 (BASF AG.), 24 May, 1989 (24.05.89), All references & DE 3738909 A & CA 1331383 A	1-6
Y	EP 1103537 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.), 30 May, 2001 (30.05.01), All references & JP 2001-199923 A & CA 2326304 A	1-6
Y	US 2002/0035223 A1 (DEGUSSA AG.), 21 March, 2002 (21.03.02), All references & JP 202-20323 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 June, 2003 (10.06.03)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2003 (01.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03568

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SOURKOUNL-A., G., KIRSCHNING, A., A New Polymer-Attached Reagent for the Oxidation of Primary and Secondary Alcohols. Organic Letters, 2000, Vol.2, No.24, pages 3781 to 3784, all references	1-6
Y	WEIK, S., NICHOLSON, G., RADEMANN, J., Oxoammonium Resins as Metal-Free, Highly Reactive, Versatile Polymeric oxidation Reagents. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, Vol.40, No.8, pages 1436 to 1439, all references	1-6
P,Y	JP 2002-145928 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), All references (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D213/48, 333/16 // C07D213/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D213/48, 333/16 // C07D213/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)

?TETRAMETHYLPIPERIDIN? AND (?POLYMER? OR ?OLIGOMER?) AND ?ALDEHYDE?

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 316783 A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1989. 05. 24 全文献を参照。 & DE 3738909 A & CA 1331383 A	1-6
Y	EP 1103537 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 2001. 05. 30 全文献を参照。 & JP 2001-199923 A & CA 2326304 A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行人若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.06.03

国際調査報告の発送日

01.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齋藤 恵



4P

9164

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 2002/0035223 A1 (DEGUSSA AG) 2002. 03. 21 全文献を参照。 &JP 2002-20323 A	1-6
Y	SOURKOUNL-A., G. ; KIRSCHNING, A. A New Polymer-Attached Reagent for the Oxidation of Primary and Secondary Alcohols. Organic Letters, 2000, Vol. 2, No. 24, p. 3781-3784 全文献を参照。	1-6
Y	WEIK, S. ; NICHOLSON, G. ; RADEMANN, J Oxoammonium Resins as Metal-Free, Highly Reactive, Versatile Polymeric oxidation Reagents. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, Vol. 40, No. 8, p. 1436-1439 全文献を参照。	1-6
PY	JP 2002-145928 A (大塚化学株式会社) 2002. 05. 22 全文献を参照。 (ファミリーなし)	1-6